

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96257

(P2003-96257A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	3 J 0 4 0
C 0 8 K 5/14		C 0 8 K 5/14	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	
F 1 6 J 15/10		F 1 6 J 15/10	G

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-285263 (P2001-285263)

(22) 出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 甲斐 義将

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 三輪 哲哉

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 斉藤 正幸

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードディスクドライブガスケット用フッ素ゴム組成物及びそれを加硫してなるガスケット

(57) 【要約】

【課題】 安価で、発生ガス量が少ないハードディスクドライブ (HDD) ガスケット用フッ素ゴム組成物及びそれを用いたHDD用ガスケットの提供。

【解決手段】 (a) フッ素ゴム、(b) エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体及び(c) 有機過酸化物を含有する組成物であり、(a) 成分、(b) 成分及び(c) 成分が(a) 成分の100部に対して(b) 成分の1~300部及び(c) 成分の0.3~10部の含有割合であり、(b) 成分用の老化防止剤を含まず、該組成物を加硫してなる加硫物を100℃で10分間加熱したときの発生ガス量が5  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) フッ素ゴム、(b) エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体及び(c) 有機過酸化物を含有する組成物であり、(a) 成分、(b) 成分及び(c) 成分が(a) 成分の100部に対して(b) 成分の1~300部及び(c) 成分の0.3~10部の含有割合であり、(b) 成分用の老化防止剤を含まず、該組成物を加硫してなる加硫物を100℃で10分間加熱したときの発生ガス量が $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするハードディスクドライブガスケット用フッ素ゴム組成物。

【請求項2】前記フッ素ゴム(a) がテトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体又はテトラフルオロエチレン/プロピレン/フッ化ビニリデン共重合体である請求項1に記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項3】請求項1又は2に記載のフッ素ゴム組成物を加硫してなるハードディスクドライブガスケット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発生ガス量の少ないハードディスクドライブガスケット用フッ素ゴム組成物及びそれを加硫してなるハードディスクドライブガスケットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】フッ素ゴムは、有機系の発生ガス量が少ないことから特にハードディスクドライブ（以下、HDDという。）のガスケットとして有用であり、実用に供されている。しかし、フッ素ゴムから得られたHDDガスケットは、加硫物からの発生ガス量が、 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下と優れているものの、価格が比較的高いことが課題であった。

【0003】それらを解決する手段として、フッ素ゴムとフッ素ゴム以外のゴムとをブレンドした組成物が提案されている。

【0004】特開平5-1276号公報には、フッ素ビニリデン/4フッ化エチレン/6フッ化プロピレン三元共重合体の配合物とエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（以下、EPDMという。）の配合物との組成物が記載されている。しかし、このフッ素ゴム組成物とEPDMゴム組成物とを混合して得た組成物には、EPDM用老化防止剤が配合されているので、加硫して得た加硫物の発生ガス量は非常に多い。

【0005】特開2000-34498号公報には、フッ素ゴムとアクリルゴムの組成物が記載されているが、フッ素ゴムとEPDMとの組成物から得た加硫物の発生ガス量についての記載も示唆もない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、価格が安く、発生ガス量の少ないHDDガスケットを与えるフッ素ゴム組成物及びそれを加硫してなるHDDガスケット

を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) フッ素ゴム、(b) EPDM及び(c) 有機過酸化物を含有する組成物であり、(a) 成分、(b) 成分及び(c) 成分が(a) 成分の100部に対して(b) 成分の1~300部及び(c) 成分の0.3~10部の含有割合であり、(b) 成分用の老化防止剤を含まず、該組成物を加硫してなる加硫物を100℃で10分間加熱したときの発生ガス量が $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするHDDガスケット用フッ素ゴム組成物を提供する。

【0008】また、本発明は、該フッ素ゴム組成物を加硫してなるHDDガスケットを提供する。

【0009】なお、本明細書において、部は質量部を意味する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明における(a) 成分としては、2種以上のフッ素系モノマーの共重合又はフッ素系モノマーと炭化水素系モノマーとの共重合で製造されるフッ素ゴムが好ましい。後者の場合には、フッ素系モノマー及び炭化水素系モノマーを単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0011】フッ素系モノマーとしては、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）、フッ化ビニリデン（以下、VdFという。）、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン（以下、HFpという。）、ペンタフルオロプロピレンなどのフッ素化オレフィン系モノマー、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（以下、PMVEという。）、TFE-パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、PPVEという。）、パーフルオロ（3,6-ジオキサ-5-メチル-1-デセン）（以下、PHVEという。）などのパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系モノマーなどが挙げられる。また、炭化水素系モノマーとしては、エチレン、プロピレン（以下、Pという。）、ブテンなどの炭化水素系オレフィン系モノマー、エチルビニルエーテル（以下、EVEという。）、ブチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル系モノマーなどが挙げられる。フッ素系モノマー間及びフッ素系モノマーと炭化水素系モノマー間の共重合は、加硫物に必要とされる物性に依りて、任意の割合で実施される。

【0012】(a) 成分の具体例として、TFE-P共重合体、TFE-P-VdF共重合体、VdF-HFp共重合体、VdF-HFp-TFE共重合体、VdF-TFE-EVE共重合体、TFE-P-VdF-EVE共重合体、VdF-PHVE共重合体、VdF-TFE-PHVE共重合体、エチレン-PHVE共重合体、TFE-PMVE共重合体、TFE-PPVE-VdF共重合体などが挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0013】(a)成分としては、TFE-P共重合体、TFE-P-VdF共重合体、VdF-HFP共重合体又はVdF-HFP-TFE共重合体が好ましく、TFE-P共重合体又はTFE-P-VdF共重合体がより好ましい。

【0014】本発明のフッ素ゴム組成物の加硫を促進するために、(a)成分として、分子中に少量の酸素原子、ヨウ素原子あるいは二重結合を有するフッ素ゴムの使用も好ましい。このようなフッ素ゴムは、前記のフッ素系モノマーを重合するときに酸素原子、ヨウ素原子又は二重結合を有する連鎖移動剤やモノマーを添加したり、重合後に熱処理又はアルカリ処理等の後処理を行うことによって製造される。

【0015】連鎖移動剤の具体例としては、パーフルオロ(1,4-ジヨードブタン)、パーフルオロ(1-ブromo-4-ヨードブタン)、パーフルオロ(1,6-ジヨードヘキサン)、パーフルオロ(1,8-ジヨードオクタン)などが挙げられる。

【0016】モノマーの具体例としては、パーフルオロ(3-ヨード-1-プロペン)、パーフルオロ(4-ヨード-1-ブテン)、パーフルオロ(4-ブromo-1-ブテン)、パーフルオロ(5-ブromo-3-オキサ-1-ペンテン)、パーフルオロ(6-ヨード-1-ヘキセン)などが挙げられる。

【0017】(a)成分の製造時の重合形式としては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合などの方法が採用できる。また、開始反応の種類で分類すると、有機過酸化物開始剤やアゾ系開始剤を用いるラジカル重合法、レドックス系触媒による重合法、電離性放射線による重合法、熱や光で開始する重合法などが好ましい。

【0018】フッ素ゴムの分子量は、通常2000~500000の範囲が好ましい。

【0019】本発明における(b)成分はEPDMである。非共役ジエンとしては、通常はフッ素原子を有しない非共役ジエンが好ましく、エチリデンノルボルネン(以下、ENBという。)やジシクロペンタジエン(以下、DCPDという。)がより好ましい。

【0020】(b)成分は、分子量が2000~500000で、液状から固体状のEPDMが好ましい。

【0021】(b)成分の使用量は、(a)成分の100部に対して1~300部である。1部より少ない場合には、コスト改善が十分でなく、300部より多い場合には、加硫物からの発生ガス量が多くなる。より好ましくは10~100部である。

【0022】本発明において、TFE-P共重合体又はTFE-P-VdF共重合体はEPDMと相溶性に優れ、加硫剤や加硫助剤の分散が良いので混練や成形が容易である。

【0023】本発明における(c)成分は、有機過酸化物である。(c)成分は(a)成分及び(b)成分の加

硫剤として作用する。

【0024】有機過酸化物の具体例としては、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ヒドロパーオキシドなどが挙げられる。具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0025】(c)成分の使用量は、(a)成分の100部に対して0.3~10部である。0.3部より少ない場合には、加硫が不十分となる。10部より多い場合には、加硫物の弾性が失われる。より好ましくは0.5~3部である。

【0026】本発明のフッ素ゴム組成物は、EPDM用老化防止剤を含まない。EPDM用老化防止剤を含むと加硫物の発生ガス量が多くなるので好ましくない。EPDM用老化防止剤としては、アミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体、フェノール系、亜リン酸エステル系等が挙げられる。具体例としては、4,4'-( $\alpha, \alpha'$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノンの重合体、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの重合体、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、ジフェニルイソデシルボスファイト、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0027】本発明においては、(a)成分に(b)成分や(c)成分の他に加硫助剤、加硫促進剤及び受酸剤などを含有することも好ましい。

【0028】加硫助剤としては、不飽和多官能性化合物が挙げられ、具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリブタジエンなどの分子中に不飽和結合を複数有する有機化合物が挙げられる。加硫助剤の好ましい配合量は、(a)成分100部に対して0.1~20部であり、より好ましくは0.5~10部である。

【0029】加硫促進剤としては、有機4級アンモニウム塩や有機4級ホスホニウム塩などの有機オニウム化合物、アミン、イミンなどの含窒素有機化合物、ホスフィン、ホスファイトなどの有機リン化合物などが好ましく用いられる。

【0030】加硫促進剤の具体例としては、硫酸水素テ

トラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムブロミド、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー-7-エニウムクロリド、p-トルエンスルホン酸 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー-7-エニウム、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリオクチルメチルホスホニウムクロリド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロリド、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7、ピリジン、トリブチルアミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスファイトなどが挙げられる。加硫促進剤の好ましい配合量は、(a) 成分 100 部に対して 0. 05~1. 0 部であり、より好ましくは 0. 1~5 部である。

【0031】また、加硫促進剤と併用される受酸剤としては、2価金属の酸化物又は水酸化物が用いられる。具体例としては、マグネシウム、カルシウム、鉛、亜鉛などの水酸化物及び酸化物が挙げられる。受酸剤の好ましい配合量は、(a) 成分 100 部に対して 1~50 部であり、より好ましくは 1~30 部である。

【0032】本発明のフッ素ゴム組成物には、EPDM用老化防止剤を除き、従来より加硫ゴムの製造に使用されている種々の配合物をさらに配合できる。

【0033】具体例としては、カーボンブラック、シリカ、クレイ、タルク、ガラス繊維などの充填剤、酸化チタン、ベンガラなどの顔料、脂肪酸、脂肪酸塩などの加工助剤、(a) 成分及び(b) 成分以外の樹脂やゴムなどが挙げられる。

【0034】本発明のフッ素ゴム組成物は、ロール、ニーダー、パンバリーミキサー、押し出し機などのゴム用混合装置で、上記の各成分を均一に混合することにより容易に製造される。

【0035】本発明のフッ素ゴム組成物は、通常はプレス加硫のように、成形と同時に加硫されるが、成形した後に加硫してもよい。

【0036】成形法としては、圧縮成形、射出成形、押し出し成形、カレンダー成形又は溶剤に溶かしてディッピング、コーティングなどが採用される。

【0037】加硫条件は、成形法や加硫物の形状を考慮して種々の条件が採用されるが、通常は100~400℃で数秒~24時間の範囲が好ましく採用される。また、加硫物の機械特性や圧縮永久歪の向上やその他の特性の安定化を目的に、2次加硫が好ましく採用される。2次加硫条件としては、100~300℃で30分~48時間程度が好ましい。

【0038】本発明のフッ素ゴム組成物を加硫してなる加硫物を100℃で10分間加熱したときの発生ガス量は $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。発生ガス量は、詳しくは後述の方法で測定され、厚さ0. 2 cm、縦0. 5 cm、横0. 5 cmの加硫物から発生する有機系ガス量を、単位表面積( $\text{cm}^2$ )あたりに換算して算出した値である。発生ガス量は、少ないほど、HDDガスケット

として好ましく、 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $0. 6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下が最も好ましい。

【0039】本発明は、上記フッ素ゴム組成物を加硫してなるHDDガスケットを与える。

【0040】本発明のフッ素ゴム組成物を加硫してなるHDDガスケットの硬度は、50~70が好ましい。より好ましくは55~65であり、最も好ましくは58~63である。

【0041】本発明の加硫物は、特に有機系発生ガス量が少ないのでHDDガスケット用途に好ましく適用される。また、電子分野のコネクターやダンパーなどの用途にも好ましく適用される。

【0042】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はそれに限定されない。例1~例4が実施例であり、例5~例7が比較例である。加硫物の物性の測定及び発生ガス量の測定は以下の方法を用いた。

【0043】【加硫物の物性の測定】表1に示す配合量(単位: 部)で各成分を2本ロールで均一に混合し、フッ素ゴム組成物を得た。このフッ素ゴム組成物を180℃で10分のプレス加硫後、180℃で4時間の2次加硫を行った。得られた加硫物のシートを用いて、JIS K6251に準じて引張強さ(単位: MPa)及び破断伸び(単位: %)を測定した。また、JIS K6253に準じて硬度(単位: JISA)を測定した。なお、表1に記載の略号は以下のとおり。

【0044】A: TFE-P共重合体(旭硝子社製アフラス150P)、B: TFE-P-VdF共重合体(旭硝子社製アフラSP)、C: VdF-HFP-TFE共重合体(ダイキン工業社製ダイエルG902)。

【0045】D: E-P-ENB共重合体(E重合単位/P重合単位=50/50(モル比)、ENB重合単位をE重合単位とP重合単位の合計に対して10モル%含有、住友化学工業社製エスブレン505)。

【0046】E: MTカーボン、F: 酸化マグネシウム(協和化学工業社製キョウワマグ#150)、G: 水酸化カルシウム(近江化学社製カルビット)。

【0047】H: トリアリルイソシアヌレート、I:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン(化薬アクソ社製パーカドックス14)、J: 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂製パーキサ25B)。

【0048】K: ステアリン酸ナトリウム、L: 酸化亜鉛3号、M: ステアリン酸亜鉛、N: EPDM用老化防止剤2-メルカプトベンズイミダゾール。

【0049】【加硫物からの発生ガス量の測定】上記で得られた加硫物のシートから厚さ0. 2 cm、縦0. 5 cm、横0. 5 cmの試験片を切り取り、該試験片を用いて、赤外線加熱炉(以下、IR炉という。)を使用し

たサーマルデソープション（以下、TDという。）法によって発生ガス量の測定を行った。試験片を白金容器に入れIR炉で加熱し、発生したガスを室温にてガラスチューブ吸着管（吸着剤：tenaxGR）に捕集した。吸着管をTD法で熱脱離してガスクロマトグラフ（以下、CGという。）を測定した。発生ガス量の定量は0.5%ペンタデカン溶液を標準として、はじめにブランク測定を行い各試料の総ピーク面積から差し引いてその換算値を算出した。測定条件は以下の通り。

【0050】（1）加熱条件

加熱条件：室温から2分で100℃に昇温して、10分間保持した。

（2）吸着条件

キャリアガス：ヘリウム、流量100ml/分。

吸着剤：tenaxGR

発生ガスの捕集温度：室温。

（3）CG条件

カラム：BD-5、0.20.5cmφ×30m。

膜厚：0.25μm。

オープン加熱温度：35℃で5分間保持後、10℃/分で昇温し、280℃で10分間保持した。

【0051】

【表1】

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
配 合	A	8 0	5 0	—	—	—	1 0	5 0
	B	—	—	8 0	—	—	—	—
	C	—	—	—	8 0	—	—	—
	D	2 0	5 0	2 0	2 0	1 0 0	9 0	5 0
	E	1 0	1 0	1 0	1 0	2 0	1 0	1 0
	F	—	—	3	—	—	—	—
	G	—	—	6	—	—	—	—
	H	5	5	3	4	—	5	5
	I	1	1	1	—	1	1	1
	J	—	—	—	1	—	—	—
	K	1	1	—	—	—	1	1
	L	—	—	—	—	5	—	—
	M	—	—	—	—	0. 5	—	—
	N	—	—	—	—	—	—	1
物 性	引張強さ (MP a)	1 3	1 2	1 4	1 9	1 1	1 1	1 2
	破断伸び (%)	2 5 0	1 8 0	2 6 0	3 0 0	2 2 0	2 3 0	1 8 0
	硬度 (J I S A)	6 0	5 8	6 2	6 3	5 2	5 5	5 8

【0052】

【表2】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
発生ガス量	0.3	0.5	0.3	0.3	8.1	5.8	9.2

【0053】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、有機系の

総発生ガス量が少なく、硬度が低く、価格が安いHDDガスケットを提供する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3J040 FA07

4J002 BB15X BD12W BD14W BD15W

BD16W BE04W EK016 EK036

EK046 GJ02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**